

© EPODOC / EPO

PN - JP6032967 A 19940208

TI - MATRIX RESIN FOR MOLDING MATERIAL AND MOLDING MATERIAL CONTAINING THE SAME

FI - C08K5/3412+LNJ ; C08L61/20 ; C08L61/20+LNL ; C08L77/00

PA - MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

IN - YAMANOUCI KENGO; BANDO TAKASHI; SUGAWA YOSHIHISA

AP - JP19920187119 19920714

PR - JP19920187119 19920714

DT - I

© WPI / DERWENT

AN - 1994-080112 [10]

TI - Matrix resins of increased strength for moulding materials - comprises melt mixt. of thermosetting amino resin prepolymer and then coplastic resin

AB - J06032967 Matrix resin comprises a thermosetting amino resin prepolymer melt-mixed with a thermoplastic resin 3-100 pts.wt. of epsilon-caprolactam is added to 100 pts.wt. thermoplastic resin having a m.pt. or softening point of 120 to 270 deg.C. The thermoplastic resin is, e.g. polyamides, such as 6-nylon, 6,6-nylon and 610 nylon. The amino resin prepolymer is e.g. melamine-formaldehyde resin prepolymers, and urea-formaldehyde resin prepolymer.

- USE/ADVANTAGE - The matrix resin provides mouldings with improved toughness as represented by Charpy impact resistance and increased heat deformation temp., and is used in the prodn. of electrical and mechanical parts.

- In an example, 560g of a thermosetting amino resin prepolymer (melamine resin), 140g of 6/12 nylon, 10g of epsilon-caprolactam, 300g of glass fibre, 1.8g of a coupling agent (silane based), 10g of a mould-releasing agent (zinc stearate) and 3g of an acid catalyst (citric acid) were mixed followed by press moulding. The moulding showed an elongation of 4%, flexural modulus of 650 kgf/cm², flexural strength of 13.2 kgf/cm² and Charpy value of 8.7 kgfcm/cm². (Dwg.0/0)

IW - MATRIX RESIN INCREASE STRENGTH MOULD MATERIAL COMPRISE MELT MIXTURE THERMOSETTING AMINO RESIN PREPOLYMER RESIN

PN - JP6032967 A 19940208 DW199410 C08L61/20 005pp

IC - C08K5/3412 ; C08L61/20

PA - (MATW) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

© PAJ / JPO

PN - JP6032967 A 19940208

TI - MATRIX RESIN FOR MOLDING MATERIAL AND MOLDING MATERIAL CONTAINING THE SAME

AB - PURPOSE: To provide a matrix resin which can give a molding excellent in both toughness and heat resistance and a molding material containing the resin.

- CONSTITUTION: This matrix resin is obtained by melt compounding a thermosetting amino resin prepolymer with a thermoplastic resin, and comprises a mixture of 100 pts.wt. thermoplastic resin having a melting point or softening point of 120-270 deg.C and 3-100 pts.wt. epsilon-caprolactam; and a molding material containing the matrix resin.

I - C08L61/20 ; C08K5/3412

C - C08L61/20 C08L77/00

PA - MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

IN - YAMANOUCI KENGO; others: 02

ABD - 19940513

ABV - 018251

GR - C1199

AP - JP19920187119 19920714

PD - 1994-02-08

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-32967

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 61/20	L N L	8215-4 J		
C 0 8 K 5/3412	L N J	7242-4 J		
// (C 0 8 L 61/20 77:00)		9286-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-187119	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成4年(1992)7月14日	(72) 発明者	山野内建吾 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	板東 高志 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	須川 美久 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 川瀬 幹夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 成形材料用マトリックス樹脂及びそれを含む成形材料

(57) 【要約】

【目的】 熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーに対し、低融点もしくは低軟化点の熱可塑性樹脂が熔融混練されてなる成形材料用マトリックス樹脂は耐熱性に乏しいという従来技術の問題点を解決し、靱性に優れていて、且つ、耐熱性も優れている成形品を得ることができる成形材料用マトリックス樹脂及びそれを含む成形材料を提供する。

【構成】 熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーに対し、熱可塑性樹脂が熔融混練されてなる成形材料用マトリックス樹脂において、融点もしくは軟化点が120～270℃である熱可塑性樹脂100重量部に対してε-カプロラクタムが3～100重量部の割合で添加されていることを特徴とする成形材料用マトリックス樹脂及びこの成形材料用マトリックス樹脂を含む成形材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーに対し、熱可塑性樹脂が熔融混練されてなる成形材料用マトリックス樹脂において、融点もしくは軟化点が120～270℃である熱可塑性樹脂100重量部に対してε-カプロラクタムが3～100重量部の割合で添加されていることを特徴とする成形材料用マトリックス樹脂。

【請求項2】 熱可塑性樹脂がポリアミドであることを特徴とする請求項1記載の成形材料用マトリックス樹脂。

【請求項3】 請求項1又は2記載の成形材料用マトリックス樹脂を含む成形材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気部品や機械部品等を製造するための成形材料用マトリックス樹脂及びこのマトリックス樹脂を含む成形材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電気部品や機械部品等の成形品を製造するための成形材料用マトリックス樹脂としてはメラミン-ホルムアルデヒド樹脂や尿素-ホルムアルデヒド樹脂等に代表される熱硬化性アミノ樹脂が用いられている。これらの熱硬化性アミノ樹脂を用いて得られる成形品は難燃性、耐熱性及び耐アーク性、耐トラッキング性等の電気特性等が優れているという長を有しているが、衝撃強度、耐インサートクラック性、スナップイン性等の可撓性や靱性に乏しい欠点がある。そこで、本発明者等はこの欠点を克服する手段として、熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーに対し、熱可塑性樹脂が熔融混練されてなる成形材料用マトリックス樹脂を開発し、特願平4-9528号として特許出願を行った。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記の特願平4-9528号として特許出願を行った成形材料用マトリックス樹脂では、低融点もしくは低軟化点の熱可塑性樹脂を用いており、そのために熱変形温度に代表される耐熱性が乏しいという欠点を有していた。この欠点を改良しようとして、高融点もしくは高軟化点の熱可塑性樹脂を用いるようにした場合、高温で熔融混練をせざるを得ないので、共に熔融混練する熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーがゲル化しやすく、従って、十分な熔融混練が行えず、得られる成形材料用マトリックス樹脂に強靱性や均一性の点で問題が生じていた。

【0004】 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーに対し、低融点もしくは低軟化点の熱可塑性樹脂が熔融混練されてなる成形材料用マトリックス樹脂は耐熱性に乏しいという従来技術の問題点を解決することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーに対し、熱可塑性樹脂が熔融混練されてなる成形材料用マトリックス樹脂において、融点もしくは軟化点が120～270℃である熱可塑性樹脂100重量部に対してε-カプロラクタムが3～100重量部の割合で添加されていることを特徴とする成形材料用マトリックス樹脂及びこの成形材料用マトリックス樹脂を含む成形材料である。

【0006】 マトリックス樹脂を成形材料の用途で有効に活用するためには、熔融混練時および成型時に、マトリックス樹脂が流動性を有することが不可欠である。このためには、このマトリックス樹脂中に存在する熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーが必要以上に迅速にゲル化（硬化）しないことが好ましい。熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーと熱可塑性樹脂とが熔融混練されてなるマトリックス樹脂においては、高融点もしくは高軟化点の熱可塑性樹脂を用いることが耐熱性を改良するのに有効であるので、このような高融点もしくは高軟化点の熱可塑性樹脂を用いて、かつ、熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーと熱可塑性樹脂の熔融混練を低温で行える手段について検討したところ、熱可塑性樹脂に対してε-カプロラクタムを添加すると、熱可塑性樹脂が低温で流動可能となる作用が生じるため、高融点もしくは高軟化点の熱可塑性樹脂を用いても、熔融混練が低温で行えるようになることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 本発明で使用する熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーとしては、特に限定はされないが、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂プレポリマーや尿素-ホルムアルデヒド樹脂プレポリマー等が挙げられる。この熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーは、固形状のものであってもシラップ状のものであってもよく、また、1種のみを用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

【0008】 本発明で使用する熱可塑性樹脂は、高融点もしくは高軟化点のものであることが重要であり、具体的には、融点もしくは軟化点が120～270℃である熱可塑性樹脂を必須成分として有するものであり、熱可塑性樹脂の中ではポリアミドが好ましい。なぜなら、融点もしくは軟化点が120℃未満の熱可塑性樹脂では耐熱性に優れる成形材料用マトリックス樹脂を得ることが困難であり、融点もしくは軟化点が270℃を越える熱可塑性樹脂ではε-カプロラクタムを添加しても熱可塑性樹脂の流動可能温度の低温化に限界があり、150℃以下の低温での熔融混練が困難であるからである。なお、本発明における融点は樹脂が結晶性である場合の熔融開始温度を示し、軟化点は樹脂が非晶性である場合の熔融開始温度を示している。このような高融点もしくは高軟化点の熱可塑性樹脂としては、例えば、6-ナイロン、6-6ナイロン、610ナイロン、12ナイロン、11ナイロン、もしくは共重合ナイロン等のポリアミドが挙げられる。

3

【0009】そして、熱可塑性樹脂は1種のみを用いてもよいし、複数種を併用してもよい。本発明における熱可塑性樹脂と熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーとの配合比率については、特に限定するものではないが、熱硬化性アミノ樹脂プレポリマー100重量部に対して熱可塑性樹脂が5～100重量部の割合で配合されていることが、強靱な成形品を得るためには好ましい。

【0010】本発明で使用するε-カプロラクタムの添加量については、熱可塑性樹脂100重量部に対して3～100重量部の割合で添加されていることが重要である。この添加量が3重量部未満では熱可塑性樹脂の流動する温度を低温化する効果が少ないので溶融混練が充分にできず、衝撃強度等が弱い成形材料用マトリックス樹脂しか得られず、また、100重量部を越えるとε-カプロラクタムがブリードしたり、成形品にふくれが生じたり、あるいは吸水率の低下を招くという問題が生じる。

【0011】本発明の熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーと熱可塑性樹脂とを溶融混練する方法としては、特に限定はされず、例えばロールやニーダー等の装置を用いて行えばよい。また、溶融混練の温度範囲については熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーがゲル化（硬化）しないことが好ましく、具体的には、150℃以下であることが好ましく、最適には120℃以下であることが好ましい。

【0012】本発明に係る成形材料は、以上に述べたマトリックス樹脂を含むものであることが重要である。この成形材料は前記のマトリックス樹脂に加えて、従来の成形材料に含まれているようなガラス繊維、パルプ等の

4

充填材を含んでいてもよく、必要に応じ、ステアリン酸亜鉛等の離型剤や顔料等をさらに含んでいてもよい。また、充填材としてガラス繊維を含む場合は、アミノシラン系等のカップリング剤を含んでいてもよい。また、本発明に係る成形材料を用いて成形する時の成形方法としては、特に限定はなく、例えば直圧成形、トランスファー成形等の方法で行えばよい。

【0013】

【作用】本発明において、熱可塑性樹脂に対してε-カプロラクタムを添加することは、熱可塑性樹脂が低温域でも流動可能となるようにする作用をする。この作用により、高融点もしくは高軟化点の熱可塑性樹脂を用いても、熱可塑性樹脂と熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーとの溶融混練が低温で行え、均一な組成の成形材料用マトリックス樹脂が得られるようになる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。勿論、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

（実施例1～3及び比較例1～3）後記表1に示す量の熱硬化性アミノ樹脂プレポリマー、熱可塑性樹脂（ポリアミド）、ε-カプロラクタム、充填材、アミノシラン系カップリング剤、離型剤及び酸触媒を粉体ミキサーに入れ、10分間プレミキシングを行って、配合物を得た。なお、各熱可塑性樹脂はペレット状のものを液体窒素中で粉碎し500μm以下の粒径の粉末にして使用した。

【0015】

【表1】

原材料		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱硬化性アミノ樹脂プレポリマー (g)		560	560	560	560	560	560
ポ リ ア ミ ド	12ナイロン (g)	—	—	140	140	—	—
	6/12共重合ナイロン(g)	140	140	—	—	140	—
	低融点共重合ナイロン (g)	—	—	—	—	—	140
ε-カプロラクタム (g)		10	30	120	2	200	—
充填材(ガラス短繊維)(g)		300	300	300	300	300	300
カップリング剤 (g)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
離型剤 (g)		10	10	10	10	10	10
酸触媒 (g)		3	3	3	3	3	3

【0016】なお、前記表1に示した各原材料としては、次のものを使用した。熱硬化性アミノ樹脂プレポリマーとしては松下電工社製の固形メラミン樹脂(品番CP9012)を、12ナイロンとしては宇部興産社製の品番3024U(融点178℃)を、6/12共重合ナイロンとしては宇部興産社製の品番7125U(融点148℃)を、低融点共重合ナイロンとしては東レ社製の品番843P(融点115℃)を、ε-カプロラクタムとしてはナカライテスク社製の品番071-02(融点69℃)を、充填材としてはL=1mm、D=10μmのガラス単繊維を、カップリング剤としてはアミノシラン系のシランカップリング剤を、離型剤としてはステアリン酸亜鉛を、酸触媒としてはクエン酸をそれぞれ使用した。

【0017】得られた配合物を2軸ロール(30cmφ)により、110℃で10分間溶融混練した後、得られたシート状の混練物を粉碎して成形材料を得た。得られた成形材料を直圧37tプレス成型機により金型温度160℃、圧力60kg/cm²、成形時間4分の条件で成形品(テストピース)を得た。

【0018】以上の実施例1~8及び比較例1~3で得られた成形品(テストピース)について、可撓性及び靱性(引張伸び率、曲げ弾性率、曲げ強度、シャルピー衝撃値)、吸水率、成形品の外観及び熱変形温度について評価試験を行った。その結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
可 撓 性 及 び 靱 性	引張伸び率 (%)	4.8	4.9	4.7	1.5	1.8	2.5
	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	650	700	690	510	710	528
	曲げ強度 (kgf/mm ²)	13.2	15.0	15.2	8.5	12.0	11.8
	シャルピー 衝撃値 (kgfcm/ cm ²)	8.7	9.3	9.0	2.3	5.8	6.5
吸水率 (%)		0.58	0.60	0.65	0.47	1.31	0.53
成形品外観		良好	良好	良好	良好	ε-カプロ ラクタムが ブリード	良好
熱変形温度 (°C)		185	183	190	192	198	146

【0020】なお、前記表2中の曲げ弾性率、曲げ強度、シャルピー衝撃値、吸水率、熱変形温度（荷重たわみ温度）についての試験方法はJIS-K6911に準拠した方法で行った。

【0021】表2で明らかなように、実施例1～3で得られた成形品（テストピース）の引張伸び率、曲げ弾性率、曲げ強度、シャルピー衝撃値及び熱変形温度はε-カプロラクタムを添加せずに、メラミン樹脂と低融点の熱可塑性樹脂を混練して製造された成形材料を用いて得られた比較例3の成形品のそれぞれの値よりも高い値となっている。

【0022】また、ε-カプロラクタムの添加量が熱可塑性樹脂100重量部に対して100重量部を越える割合となっている比較例2では、吸水率が高く、成形品の外観においてε-カプロラクタムがブリードしてふくれていた。すなわち、ε-カプロラクタムの添加量が多過ぎる場合には不具合が生じることがわかる。

【0023】また、ε-カプロラクタムの添加量が熱可塑性樹脂100重量部に対して3重量部未満の割合となっている比較例1では、引張伸び率、曲げ強度及びシャルピー衝撃値が低く、ε-カプロラクタムの添加量が少ない場合にはε-カプロラクタムの添加による性能改善の効果が達成されないことがわかる。

【0024】

40 【発明の効果】本発明に係る成形材料用マトリックス樹脂は融点もしくは軟化点が120～270℃である熱可塑性樹脂100重量部に対してε-カプロラクタムが3～100重量部の割合で添加されている構成となっているので、この成形材料用マトリックス樹脂を用いて得られる成形品はシャルピー衝撃値に代表される靱性に優れ、且つ、熱変形温度の高いものとなる。そのため、この成形材料用マトリックス樹脂を含む、本発明に係る成形材料は、電気部品や機械部品を製造するための材料として非常に有用なものである。